

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

Burton, Jill

From: email [email@mail.reedfax.com]
Sent: Wednesday, March 12, 2003 12:23 PM
To: jburton@fredlaw.com
Subject: RE: JP 7508491



JP7508491.pdf

CLIENT #: 44046.203

NO ABSTRACT AVAILABLE FOR THIS DOCUMENT, THIS IS A TRANSLATION INTO JAPANESE OF AN EP
DOCUMENT.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平7-508491

第3部門第1区分

(43) 公表日 平成7年(1995)9月21日

(51) Int.Cl.*

C 0 3 C 17/34

識別記号

Z 7224-4G

庁内整理番号

F I

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求(全 8 頁)

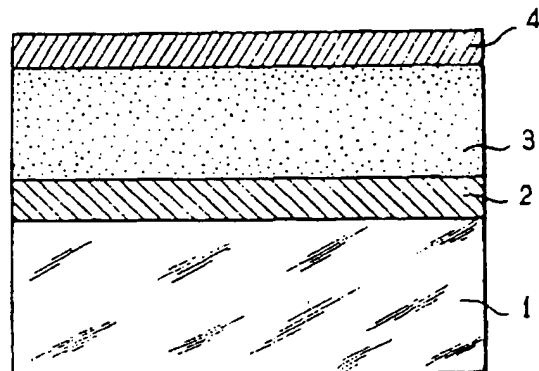
(21) 出願番号 特願平6-523942
(86) (22) 出願日 平成6年(1994)4月18日
(85) 翻訳文提出日 平成6年(1994)12月28日
(86) 国際出願番号 PCT/FR94/00429
(87) 国際公開番号 WO94/25410
(87) 国際公開日 平成6年(1994)11月10日
(31) 優先権主張番号 93/05056
(32) 優先日 1993年4月29日
(33) 優先権主張国 フランス (FR)
(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), BR, CA, CN, CZ, F I, J P, KR, NO, PL, RO, RU, US

(71) 出願人 サンゴバン ビトラージュ
フランス国, エフ-92400 クールブボワ,
アブニュ ダルザス, 18
(72) 発明者 バリアン, ピエール
フランス国, エフ-75015 パリ, フェリ
ーフォール アブニュ, 78-80
(72) 発明者 ウダール, ジャン-フランソワ
フランス国, エフ-60310 ティエスク
ール, グランド リュ, 34
(72) 発明者 ザグドゥン, ジョルジュ
フランス国, エフ-92250 ラ ガレンヌ
ーコロンブ, リュ レオン-モーリス-ノ
ルドマン, 32
(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

(54) 【発明の名称】 機能性の導電性及び/又は低放射性層を有する窓ガラス

(57) 【要約】

この発明は、透明基材(1)、例えばガラス、であって、1又は2種以上の金属酸化物から構成された機能性の透明な導電性及び/又は低放射性層(3)と、この機能性層(3)と上記の透明基材(1)との間に配置された、幾何学的厚さが70~135nmの範囲であり且つ屈折率が1.65~1.90の範囲である内側被覆(2)と、そして上記の機能性層(3)上に配置された、幾何学的厚さが70~110nmの範囲であり且つ屈折率が1.40~1.70の範囲である外側被覆(4)とを有する基材を含んでなる窓ガラスを提供する。



請求の範囲

1. 透明な、特にガラスの基材(1)であって、1種又は複数種の金属酸化物を基礎材料とする透明な、導電性及び又は低放射線の機能性被覆(3)と、この機能性被覆(3)と上記の基材(1)との間に配置された、幾何学的厚さが70~135 nmであって且つ屈折率が1.85~1.90である「内側」被覆(2)と、上記の機能性被覆(3)の上に位置し、幾何学的厚さが70~110 nmであって且つ屈折率が1.40~1.70である「外側」被覆(4)とを備えてなる基材を含む窓ガラス。

2. 前記機能性被覆(3)の屈折率が2に近く、厚さが300~450nm、特に330~410nm、好ましくはおよそ330、360又は410nmであることを特徴とする、請求の範囲第1項記載の窓ガラス。

3. 前記外側被覆(4)の幾何学的厚さが80~100 nm、特におよそ90~95nmであることを特徴とする、請求の範囲第1項又は第2項記載の窓ガラス。

4. 前記内側被覆(2)の幾何学的厚さが90~120 nmであることを特徴とする、請求の範囲第1項から第3項までのいずれか1項に記載の窓ガラス。

5. 前記機能性被覆(3)が、スズをドーブした酸化インジウム(IZO)、インジウムをドーブした酸化亜鉛(ZnO:In)、フッ素をドーブした酸化亜鉛(ZnO:F)、アルミニウムをドーブした酸化亜鉛(ZnO:Al)、スズをドーブした酸化亜鉛(ZnO:Sn)、又はフッ素をドーブした酸化スズ(SnO₂:F)を包含する群に属する少なくとも1種のドーブされた金属酸化物を有することを特徴とする、請求の範囲第1項から第4項までのいずれか1項に記載の窓ガラス。

6. 前記内側被覆(2)が、チタン、アルミニウム、亜鉛、スズ及びインジウムの酸化物を包含する群に属する金属酸化物のうちの少

を利用する技術により、特に、任意的に反応性でもよい陰極スパッタリングにより、酸素の存在下で適当な組成を有する金属合金又はセラミックに基づくターゲットを使用して堆積させることを特徴とする、請求の範囲第1項から第11項までに記載の窓ガラスを得るための方法。

13. 前記被覆(2、4)及び又は前記機能性被覆(3)のうちの少なくとも一つを熱分解法によって堆積させることを特徴とする、請求の範囲第1項から第11項までに記載の窓ガラスを得るための方法。

14. 前記内側被覆(2)を有機金属前駆物質もしくはケイ素前駆物質の化学気相成長(CVD)により、又は有機金属前駆物質の粉末熱分解により堆積させることを特徴とする、請求の範囲第1項から第11項までに記載の窓ガラスを得るための方法。

15. 前記機能性被覆(3)を有機金属前駆物質の粉末熱分解により堆積させることを特徴とする、請求の範囲第1項から第11項までの一つに記載の窓ガラスを得るための方法。

16. 前記外側被覆(4)を、それがケイ素化合物のものである場合にはケイ素前駆物質の化学気相成長により、あるいはそれが金属酸化物のものである場合には粉末熱分解により堆積させることを特徴とする、請求の範囲第1項から第11項までの一つに記載の窓ガラスを得るための方法。

なくとも1種により構成されていることを特徴とする、請求の範囲第1項から第5項までのいずれか1項に記載の窓ガラス。

7. 前記内側被覆(2)が酸化ケイ素及び又は酸化ケイ素により形成されていることを特徴とする、請求の範囲第1項から第6項までのいずれか1項に記載の窓ガラス。

8. 前記外側被覆(4)が、二酸化ケイ素、酸化ケイ素及び又は酸化ケイ素のうちから選ばれたケイ素の化合物から構成されていることを特徴とする、請求の範囲第1項から第7項までのいずれか1項に記載の窓ガラス。

9. 前記外側被覆(4)が、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム及び酸化クロムの群に属する金属酸化物のうちの少なくとも1種のうちから選ばれていることを特徴とする、請求の範囲第1項から第7項までのいずれか1項に記載の窓ガラス。

10. その被覆(2、3、4)を備えた前記基材(1)をもう一つの透明基材と組み合わせてなる多重窓ガラス、特に二重窓ガラスであり、当該二重窓ガラスが当該被覆の側に反射色を有し、その彩度が5未満であり且つ485~480nmのその主波長が青色範囲に属し、また光の反射率の値R₁が15%に等しい又はそれ未満であることを特徴とする、請求の範囲第1項から第9項までのいずれか1項に記載の窓ガラス。

11. 被覆(2、3、4)を有する前記基材(1)にもう一つのガラス基材を組み合わせてなる二重窓ガラスであり、当該被覆(2、3、4)が面3にあり、且つ他方の基材が面2を二酸化ケイ素タイプの低屈折率を有する被覆で任意的に被覆されていることを特徴とする、請求の範囲第1項から第10項までのいずれか1項に記載の窓ガラス。

12. 1種又は複数種の金属酸化物を基礎材料とする前記被覆(2、4)及び又は前記機能性被覆(3)のうちの少なくとも一つを真空

明細書

機能性の導電性及び又は低放射線層を有する窓ガラス

本発明は、薄い機能性被覆を備えたガラス基材を含む窓ガラス(glazing)に関し、この機能性被覆は透明性、導電性及び又は低放射線を有する。

それはまた、そのような窓ガラスを得るための、より詳しく言えば熱分解法又は真空を利用する方法を利用して得るための方法にも関する。

このタイプの機能性被覆は、より詳しく言えば、ガラスの基材を低放射線の被覆で覆って、窓ガラスを建築物で使用できるように装飾するのに用いられ、それが一部分を構成する窓ガラスを通り抜けて部屋の内側から外側へ通過する遠赤外線放射を減らすのを可能にする。一部分はこの放射線が逃げることによるエネルギーの損失を減らすことによって、そこに居る人の、特に冬場における快適さが有意に向上する。このように被覆された基材は、非常に効果的な断熱二重窓ガラスを形成するように、ガスの層を用い、低放射線の被覆を内側、特に面3(一番外側の面から数えて)に配置して、別の基材と組み合わせることができる。

これらの被覆は、それらの導電性の結果として、例えば電流の供給部を設けて加熱される窓ガラスを形成するために、自動車で用いられる窓ガラスで使用することもできる。

これらの性質を有する金属酸化物の被覆は、例えば、スズをドーブした酸化インジウム(IZO)、アルミニウムをドーブした酸化亜鉛(ZnO:Al)、インジウムをドーブした酸化亜鉛(ZnO:In)、スズをドーブした酸化亜鉛(ZnO:Sn)、フッ素をドーブした酸化亜鉛

(ZnO:F)、あるいはフッ素をドーブした酸化スズ ($\text{SnO}_2:\text{F}$) の被覆である。

これらの金属酸化物の被覆は、種々の真空プロセス（熱蒸着、任意的にマグネトロンを使用した陰極スパッタリング）のようないろいろな方法により、あるいは高温に加熱されているがそれでも軟化点より低いガラス基材の表面へ、液体、固体又は気体の形態でベクトル (vector) ガスにより放射される有機金属化合物の熱分解により、得ることができる。後者は、高温の基材と接触して、その上に金属酸化物の被覆を形成するため酸化を伴って分解する。後者の処理は、連続的にフロート製造ラインのガラス帯の上に直接堆積させることを計画するのを可能にするという点で、特に有利である。

しかしながら、これらの被覆が、特に放射率及び／又は電気伝導の値に関して高い性能レベルに達するためには、それらの厚さは少なくとも180nmでなければ、あるいは400nmを超えなければならず、通常は300～450nmである。

ところが、薄い被覆がそのような特性を持つ場合には、それはそれが被覆する基材の「被覆側」に反射による見かけを与え、それは美的観点から全然認められないことがある。

例えば、例としてヨーロッパ特許第125153号明細書によれば、フッ素をドーブした酸化スズの被覆 $\text{SnO}_2:\text{F}$ は、厚さ4nmの透明なフロートガラス基材上に堆積させた163～165nmの限られた厚さで後者の反射を青色に着色し、これは現在建築物と自動車の分野の両方で非常に評価されている。

とは言うものの、同じ性質であるがこの場合には厚さが360nmの被覆、すなわち性能特性がより良好な被覆は、同じ基材のこの被覆側の反射の見かけを赤緑がかった範囲のものに、すなわち目にとって比較的心地よくないと見なされるであろう着色にすることが分か

った。更に、この被覆された基材は、被覆側の光の反射率の値 R_1 が10又は15%より高く、またこの反射率に関連した色純度は10～15%を超えることがあり、これは被覆側（すなわち建築物に取り付けられた二重窓ガラスの面3に一般に取り付けられる側、つまり正面を見るときに外側から見られる側）における基材の反射の見かけがはっきりと着色されることを意味している。純度の値は色の強度を示しており、それが0%に近くなればなるほど、その見かけは「白っぽく (whitewashed)」且つ淡くなることが指摘される。従って、色は光の反射率 R_1 の値に相関して評価される。

しかしながら、今日の傾向は、特に外側から見られる場合に、あまり反射性でない窓ガラス、特に建築物用のものに向かっていく。明るく反射する外観は、快く認められていない色合いに関連する場合により一層不利となる。

更に、たとえおよそ15%の光の反射率 R_1 が本質的に大きくないとしても、それはなお、特に室内の、通過太陽エネルギーの量がある程度減少することを意味し、従って太陽ファクター (solar factor)、すなわち通過太陽エネルギーと窓ガラスにより吸収されて室内に向けて再放射された太陽エネルギーとの合計の入射太陽エネルギーに対する比を、数パーセント低下させる。これは、特にそのような基材を加熱量を低減するために断熱二重窓ガラスに組み入れることが望まれる場合に、エネルギー的に不利である。

反射の見かけのこの問題に対する第一の解決策は、フランス国特許出願公開第2084095号明細書により提案されており、この教示はこの出願に組み入れられる。この解決策は第一に、基材と厚さ200～400nmの前述の機能性被覆との間に、光学的厚さが50～75nmの第一の又は内側被覆を挿入することからなる。上記の被覆上にはまた、可視範囲に属する平均波長、好ましくは550nmを中心とする波

長のおよそ1/4の光学的厚さの第二の又は外側被覆も施される（光学的厚さは幾何学的厚さと当の被覆の屈折率との積である）。

このような積重体の利益は、機能性被覆の両側に二つの被覆があり、そしてこれはそれらの特性、特に光学的厚さと幾何学的厚さ、及び屈折率の、申し分ない最適化を可能にするということである。

適切に選ばれた被覆のこのような組み合わせは、この積重体を備えつけると光の反射率 R_1 が最高で6%であり、垂直入射での反射の色純度が最高で3%である単一基材（例えば厚さ4nmのフロートガラスの）を得るのを可能にする。それはまた、最高で0.2の放射率を有する。

これらの被覆が面3にくるようにして二重窓ガラスに取り付けられると、後者はわずかにより高い光反射率（それでもなお15%未満にとどまる）を有し、垂直入射における反射の色純度はなお更に低下して、標準的に有利でないと見なされる測定入射角でも最高で5%である。垂直入射におけるその太陽ファクターは少なくとも0.78である。

このような R_1 の値は、第一に窓ガラスの反射効果の大部分の抑制を意味し、エネルギー透過率 T_1 の値の全体的な増加を、従って太陽ファクターの増加を可能にする。

R_1 の値に関連して、反射の色純度の値に関しては、それらは窓ガラスに、たとえそれらが単一のものであってもあるいは二重窓ガラスに取り付けられるものであっても、一般にそれほど有利でなく垂直の入射とは異なる入射角を選んでさえ、わずかに強い着色の外観を与える。例えば、外側から見られる建築物の正面の窓ガラスの外観の均一性がより良好になる。

しかしながら、「被覆側」での反射の主波長を調節又は選択すること、すなわち反射の色を、たとえそれが低い純度と光の反射の組

み合わせの結果として非常に弱められ且つ白っぽくされるとしても、達成することは、もくろまれていなかった。

本発明の目的は、このタイプの積重体をその全ての利点を保持するため最適化する一方で、反射の色の選択を、より詳しく言えば、建築物の分野と自動車の分野の両方で現在人の目に心地よいとして非常に望ましいと考えられている、青色範囲の「被覆側」の反射の色を得るために、調節することもできる窓ガラスを開発することである。

本発明による窓ガラスは、透明な、導電性の及び／又は低放射率の1又は2種以上の金属酸化物を基礎材料とする、いわゆる機能性被覆を備えた、透明な、特にガラスの基材を含んでなる。

この基材と機能性被覆との間には内側被覆が施され、これは好ましくは、70～135nmの幾何学的厚さと1.65～1.90の屈折率を有する。

機能性被覆の上には別の外側被覆が配置され、これは好ましくは、70～110nmの幾何学的厚さと1.40～1.70の屈折率を有する。

機能性被覆は、通常、屈折率が2に近く、そして厚さが300～450nm、好ましくは330～410nm、特におよそ330、380又は410nmである。

これらの二つの被覆に関する特性のこの新しい選択は、二重窓ガラスに取り付けられたこのように被覆された基材が5%に等しいか又はそれ未満の「被覆側」での反射の純度及び15%に等しいか又はそれ未満の光反射率を有するばかりでなく、青色の、特に465～480nmの、反射の色の主波長も有することを保証するのを可能にする。これらの三つの因子は、反射性でもあり非常に望ましくて余り強くない色でもあるため非常に有利な外観を窓ガラスに与えるために、組み合わせられる。

このようにして、大度に驚くべきことに、単独で 사용되는場合には完全に異なる色合いに相当する厚さを有する機能性被覆で覆わ

れる場合に、窓ガラスの反射は青色になることができる。二つの非常に特別な被覆を組み合わせることによって得られる主波長のこの選択は、反射率と純度の値にとって有害ではなく、それらは非常に低いままであって、これは大変に有利である。

二つのタイプの内側被覆が特に適当であって、これらは詳しく言えばケイ素、酸素そして炭素 (Si, O, C) を基礎材料とし及び/又はケイ素、酸素そして窒素 (Si, O, N) を基礎材料とし、そして好ましくはケイ素含有前駆物質の熱分解により、詳しくは、フランス国特許出願公開第 2677639 号明細書に開示されたように化学気相成長 (CVD) により、又はヨーロッパ特許出願公開第 413617 号明細書に開示されたようにプラズマ CVD によって、得られる。

しかしながら、内側被覆は金属酸化物の混合物で構成することもでき、それらの相対的な割合は所望される屈折率の調整を可能にする。これらの酸化物は、フランス国特許出願公開第 2670199 号明細書に述べられているように、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛及び酸化インジウムの中から特に選ばれる。有機金属前駆物質の粉末熱分解を使用するのが好ましい。より具体的には、ヨーロッパ特許出願公開第 465308 号明細書で提案されたように、有機金属前駆物質の液体熱分解により好ましく得られる、アルミニウムの酸化物とチタン又はスズの酸化物とに基づく中間被覆を使用することが可能である。好ましくは、この被覆の幾何学的な厚さは 90~120nm である。

機能性被覆は、有利には、スズをドーピングした酸化インジウム (ITO)、インジウムをドーピングした酸化亜鉛 ZnO:In、フッ素をドーピングした酸化亜鉛 ZnO:F、アルミニウムをドーピングした酸化亜鉛 ZnO:Al 又はスズをドーピングした酸化亜鉛 ZnO:Sn、並びにフッ素をドーピングした酸化スズ SnO₂:F を含む群に属する、1 又は 2 種以上のドーピングされた金属

酸化物を基礎材料とし、後者の酸化物が本発明の好ましい態様を構成する。

この被覆は、殊に被覆が SnO₂:F 又は ITO である場合には、熱分解法を用いて、詳しく言えば粉末の化合物を使用して、製造することもできる。

フランス国特許出願公開第 2380997 号明細書に記載されているように、粉末形態のジブチルスズオキシド (DBTO) と気体の無水フッ化水素酸から、またヨーロッパ特許出願公開第 178856 号明細書あるいはヨーロッパ特許出願公開第 039256 号明細書に記載されているように、任意的に DBTO と混合された、ジブチルスズジフルオライド (DBTF) を基礎材料として、SnO₂:F 被覆を製造することが可能である。

ITO 被覆に関しては、それらは例えば、ヨーロッパ特許出願公開第 192009 号明細書に記載されているように、ギ酸インジウムと DBTO のようなスズ化合物から得ることができる。

ヨーロッパ特許出願公開第 027403 号明細書に記載のように、気相熱分解によって、詳しくは例えば (CH₃)₂SnCl₂、(C₂H₅)₂SnCl₂、Sn(C₂H₅)₂、といったようなスズ化合物や例えば CCl₂F₂、CHClF₂ 及び CH₃CHF₂、といったような有機フッ素化合物から、あるいはヨーロッパ特許出願公開第 121459 号明細書で言及されたクロロジフルオロメタンのような化合物とモノブチルトリクロロスズから、SnO₂:F 被覆を得ることも可能である。

SnO₂:F 被覆は、フランス国特許出願公開第 2211411 号明細書に記載されているように、適当な有機溶媒中のスズアセチルアセトネート又はジメチルスズ-2-プロピオネートから液相で得ることもできる。

アルミニウム又はインジウムをドーピングした酸化亜鉛被覆は、ヨー

ロッパ特許出願公開第 385769 号明細書に記載されているように、ジエチル亜鉛又は酢酸亜鉛とトリエチルインジウム、酸化インジウム又はトリエチルアルミニウム、酸化アルミニウムから、気相熱分解により得ることができる。

外側被覆は、好ましくは、その幾何学的厚さが 80~100nm、特におよそ 90~95nm になるように選ばれる。

先に述べたように、この被覆によって推奨される屈折率の範囲は 1.40~1.70 に及ぶ。被覆をこの範囲内において形成するのに、二酸化ケイ素 SiO₂、酸化ケイ素又は酸化ケイ素のようなケイ素化合物を選ぶことが可能である。二酸化ケイ素はおよそ 1.45 の屈折率を持ち、それに対して酸化ケイ素はもっと高い屈折率を有し、これは被覆の炭素含有量を調整することにより調節することができる。

例えば酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウムあるいは酸化クロムのうちから選ばれた、金属酸化物を基礎材料とする又は金属酸化物混合物を基礎材料とする被覆も好ましかろう。

第一の場合には、より詳しく言えば内側被覆を製造するために前述の CVD 法を使用して被覆を得ることが可能である。

窒素タイプの不活性希釈ガス中で、例えば酸素のような酸化ガス (あるいはそれほど強く酸化しない例えば H₂O 又は N₂O のような他のいずれかのガス) とともに有機ケイ素化合物を前駆物質として使用する CVD 法を利用することも可能である。適当な有機ケイ素化合物としては、ジエチルシラン Si(CH₃)₂H₂、ヘキサメチルジシラン (CH₃)₂Si-Si(CH₃)₂、テトラエチルオルトシリケート Si(OC₂H₅)₄、ヘキサメチルジシラキサン (CH₃)₂-Si-O-Si(CH₃)₂、オクタメチルシクロテトラシロキサン ((CH₃)₂SiO)₄、テトラメチルシクロテトラシロキサン (CH₃HSiO)₄、ヘキサメチルジシラザンあるいはテトラメチルシランを挙げることができる。

計画されるケイ素前駆物質のタイプがたとえどんなものであれ、被覆の種々の前駆物質化合物の相対比率を調整することにより被覆の炭素含有量を調節することが可能である。

第二の場合には、1993 年 2 月 25 日に提出されたフランス国特許出願第 93-02136 号明細書及びヨーロッパ特許出願第 500445 号明細書に記載されているように、適当な有機金属前駆物質の粉末熱分解成長により金属酸化物被覆を得ることが可能であり、これらの出願の教示はこの出願に組み入れられる。上述のフランス国出願に記載されている成長装置を用いることの利益は、機能性被覆を、そして次に外側被覆を、連続して且つ容易に成長させるのが可能であるということである。

外側被覆のために 1.4~1.7 の範囲内の変化する屈折率を選ぶことは、実際には妥協することに相当する。同じ光学的厚さの場合には、より大きい屈折率が複合体の物理化学的性質を向上させるのに対し、より小さい屈折率は光学的な性能特性を、特にその非反射性の外観を最適化することによって向上させる。(光学的な厚さは所定の被覆の幾何学的な厚さと屈折率の積であることが指摘される。) 従ってこの外部の被覆の屈折率の選択は、複合体を有している窓ガラスの所期の用途とともに変わるものとしての特定の性質を、好ましいものとするのを可能にする。

本発明の変形は、こうして被覆された基材を、取り付けられたならその被覆が面 3 にくるように二重窓ガラスに組み入れることからなる。この場合、面 2 に、すなわちガラスの層で第一のものから切り離された他方の透明基材の上に、追加の被覆、特に屈折率が小さいものを付着させることが都合よく可能である。それは例えば、二酸化ケイ素を基礎材料とする被覆でよく、この場合これは当該窓ガラスの光の反射率の値 R₀ を低下させるのに寄与することができる。

機能性被覆とその覆いを付着させるためには、任意の成膜方法を使用することができる。詳しく言えば、これらの被覆のうちの少なくとも一つは、それが金属酸化物を基礎材料とする場合には、真空を利用する技術により、特に塩基スパッタリング（これは反応性でもよい）により、酸素の存在下で適当な組成の金属合金又はセラミックのターゲットを使って、堆積させることができる。

とは言え、被覆のうちの少なくとも一つのものの堆積に関しては、固体、液体又は気体熱分解法が好ましい。と言うのは、これはガラスの帯上への連続の堆積を可能にするからである。

このように、本発明により積層体を得るための好ましい態様においては、内側被覆の最初の堆積をフロートの囲い内のガラスの帯上でのCVDにより行い、次にフロートの囲いと徐冷がまでの間の熱分解、特に粉末化合物の熱分解により機能性被覆の堆積を行い、次に徐冷がまでの上流もしくは徐冷がまでのCVDによるか、あるいは機能性被覆の堆積直後の粉末熱分解によって外側被覆の堆積を行う。

本発明のこのほかの有利な特徴及び詳細は、単独の図面である第1図の助けを借りて、以下の非限定の例の説明から理解することができる。この第1図は本発明に従って被覆された基材の断面図である。

下記の例に従って本発明を実施するためには、内側被覆2と外側被覆4の特性を、所望の主波長及び残留色を得るために機能性被覆3の厚さの関数として調整することが必要であった。

例1～6

下記に示す例1～6は、ケイ素、炭素そして炭素を基礎材料としていてフランス国特許公開第 2677639号明細書の教示に従ってCVDにより得られた内側被覆2、上述の特許文献に記載されてい

るようにDBTFから粉末熱分解により知られているやり方で得られた SnO_2 :Fの機能性被覆3、そして知られているやり方でCVDにより得られた二酸化ケイ素を基礎材料とする外側被覆4で被覆された、厚さ4mmの透明なソーダ-石灰-シリカガラス基材に関連している。

第1図の表現は明解にするため非常に概略的であって、材料1、2、3及び4の厚さの相対比事を考慮に入れていないことが指摘される。全ての分光光度測定は、光線D₀に関してなされたものである。

これらの例の光反射の特性を要約して示す下記の表1～3で使用される略号は、 $R_L(\%)$ が百分率として表した光の反射率を意味し、 P_e が垂直の入射の下で測定された百分率として表した刺激純度を意味し、ラムダ(λ)が色度図(x, y)におけるナノメートルで表した主波長を意味し、 c^* が表色系(L*, a*, b*)における彩度を意味し、 $c^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$ であり、そしてCRが「被覆側」での反射の残留色を意味している。これらの値は、面3において積層体2、3、4で被覆された基材1を有し、これが基材1と同一の、覆いなしの基材から空気の間12mmの層で隔てられている二重窓ガラスについて測定されたものに該当していることが指摘される。

例1は比較の目的で示される。

例1

内側被覆2は、幾何学的厚さが100nmで、屈折率が1.70である。機能性被覆3は、幾何学的厚さが360nmである。外側の SiO_2 被覆は、屈折率が1.45、そして物理的厚さが65nmである。

次に掲げる例2～5は本発明によるものである。

例2

内側被覆2は、幾何学的厚さが115nmであり、屈折率が1.90である。機能性被覆3は、およそ350nmの幾何学的厚さを有する。外側

の SiO_2 被覆は、屈折率がおよそ1.45、幾何学的厚さがおよそ90nmである。

例3

内側被覆2は、幾何学的厚さが110nmであり、屈折率が1.77である。機能性被覆3は、幾何学的厚さがおよそ375nmである。外側の SiO_2 被覆4は、屈折率がおよそ1.45であり、幾何学的厚さがおよそ93nmである。放射率は0.17である。

例4

内側被覆2は、幾何学的厚さが130nm、屈折率が1.67である。機能性被覆3は、厚さがおよそ352nmである。外側の SiO_2 被覆4は、幾何学的厚さがおよそ93nmであり、そして屈折率がおよそ1.45である。放射率は0.18である。

例5

内側被覆2は、幾何学的厚さが85nm、屈折率が1.70である。機能性被覆3は、厚さが360nmである。外側の SiO_2 被覆4は、屈折率が1.45、幾何学的厚さがおよそ100nmである。

表 1

例	R_L	P_e	λ	C^*	CR
1	12.9	4.8	584	—	黄
2	13.8	4	475	2.9	青
3	13.2	4	477	2.9	青
4	13.3	5	478	3.3	青
5	11.7	5.8	477	—	青

例1とその後の例との比較から、反射において所望の青色を得るためには、本発明に従って非常に注意深く選ばれた内側と外側の両

方の被覆について、特性を、特に厚さに関して、調節することが必要ことが理解できる。更に、例2～4は R_L 、 P_e 及び c^* の値がそれほど大きくなく、二重窓ガラスにおける R_L はおよそ15%であり、彩度 c^* は5未満である。

従って、これらの窓ガラスの反射の見かけは、非常に色が薄く、非反射性に目に見え、大変に美的であり、そして窓ガラスの性能特性に有害でなく、それは申し分のない放射率の値を保持する。

例6

内側被覆2は、幾何学的厚さが110nmであり、屈折率が1.75である。機能性被覆3は、幾何学的厚さがおよそ360nmであり、そして外側の SiO_2 被覆4は、幾何学的厚さがおよそ93nmである。

次に掲げる表2は、二重窓ガラスに取り付けられた被覆された基材の既に説明したいくつかの観光値をまとめているが、この場合においてはこれらの値の測定角度 α は0°（垂直入射）から40°まで変化している。

表 2

α	R_L	λ	P_e	CR
0°	12.4	476	5.4	青
20°	12.5	476	5.3	青
40°	13.6	430	3.5	青

この表は、測定角度が非常に著しく変化しても、反射の見かけは非常に安定なままであり、詳しく言えば青の範囲にとどまることを示している。これは都合のよいことに、このような窓ガラスを備えつけた、例えば建築物の正面は、外側から見ると、たとえ見る角度がどんなであっても、非常に均一な見かけを有することを意味して

国際調査報告

PCT/FR 94/00429		PCT/FR 94/00429	
Requêteur	Requêteur	Requêteur	Requêteur
A	EP, A, 0 511 044 (SAINT GODAIN VITRAGE) 28 October 1992 see claim 12	8	
P.Y	EP, A, 0 573 325 (SAINT GODAIN VITRAGE INTERNATIONAL) 6 December 1993 see claims	1-16	
P.Y	EP, A, 0 544 577 (SAINT GODAIN VITRAGE) 2 June 1993 cited in the application see claims	1-16	
Y	EP, A, 0 501 632 (NIPPON SHEET GLASS CO. LTD) 2 September 1992 see abstract	1-16	
Y	WO, A, 90 09883 (LIMLEY OVERS FORD CO.) 7 September 1990 see claim 1	1-16	
A	EP, A, 0 530 676 (NIPPON SHEET GLASS CO. LTD) 10 March 1993 see abstract	9	

国際調査報告

PCT/FR 94/00429		PCT/FR 94/00429	
Requêteur	Requêteur	Requêteur	Requêteur
EP-A-0411705	14-08-91	FR-A-2657866	09-08-91
		JP-A-4214047	05-08-92
GB-A-2156316	19-09-84	BE-A-899128	12-09-84
		CH-A-660477	30-04-87
		FR-A-2542728	21-09-86
		LI-A-85252	24-10-86
		NL-A-8400793	16-10-84
EP-A-0114282	01-08-84	DE-A-3300589	12-07-84
		JP-B-1060548	22-12-89
		JP-C-1575979	24-08-90
		JP-A-59213623	03-12-84
		US-A-4568578	04-02-86
EP-A-0518755	16-12-92	FR-A-2677639	18-12-92
		JP-A-5708449	20-08-93
		US-A-5304394	19-04-94
FR-A-2439167	16-05-80	NONE	
EP-A-0511044	28-10-92	FR-A-2675139	18-10-92
		JP-A-5124837	21-05-93
		US-A-5329540	21-06-94
EP-A-0573325	08-12-93	JP-A-6024806	01-02-94
		NO-A-931606	29-11-93
EP-A-0544577	02-06-93	FR-A-2684095	28-05-93
		CA-A-2083677	27-05-93
		JP-A-5228852	07-09-93
EP-A-0501632	02-09-97	JP-A-4270142	25-09-92
		CA-A-2060924	22-08-92
WO-A-9029881	07-09-90	AU-B-622532	09-04-92
		AU-A-5185050	18-09-90
		CA-A-2010483	21-08-90
		EN-A-1047845	15-12-90
		EP-A-0420950	10-04-91

国際調査報告

PCT/FR 94/00429		PCT/FR 94/00429	
Requêteur	Requêteur	Requêteur	Requêteur
WO-A-9009883	JP-A-3504220 12-09-91		
	US-A-5087525 11-07-92		
	US-A-571753 08-06-93		
EP-A-0510676	10-03-93	JP-A-5058680 09-03-93	

国際調査報告

PCT/FR 94/00429		PCT/FR 94/00429	
Requêteur	Requêteur	Requêteur	Requêteur
Y	EP, A, 0 441 705 (SAINT GODAIN VITRAGE) 14 Août 1991 voir revendications	1-3, 5, 7-16	
Y	GR, A, 2 136 316 (CLAVERDEL) 19 Septembre 1984 voir revendications 1, 8	1-3, 5-16	
Y	EP, A, 0 114 282 (SCHOTT GLASWERKE) 1 Août 1984 voir surage	6	
A	EP, A, 0 510 755 (SAINT GODAIN VITRAGE INTERNATIONAL) 16 Décembre 1992 voir revendications 1, 5, 13, 14, exemples 8, 9	1, 4, 7	

国際調査報告

国際調査報告		Doc. International No.
		PCT/FR 94/00429
Classification internationale	Classification nationale	Classification internationale
A	FR-A-2 439 167 (R.G. GORDON) 16 Mai 1980	7
	voir revendication 26	
A	EP-A-0 511 044 (SAINT GOBAIN VITRAGE) 28 Octobre 1992	8
	voir revendication 12	
P.Y	EP-A-0 573 125 (SAINT GOBAIN VITRAGE INTERNATIONAL) 8 Décembre 1993	1-16
	voir revendication 1	
P.Y	EP-A-0 544 577 (SAINT GOBAIN VITRAGE) 2 Juin 1993	1-16
	cité dans la demande	
	voir revendication 1	
Y	EP-A-0 503 632 (NIPPON SHEET GLASS CO. LTD) 2 Septembre 1992	1-16
	voir abrége	
Y	WO-A-90 02883 (LIBBEY OWENS FORD CO.) 7 Septembre 1990	1-16
	voir revendication 1	
A	EP-A-0 530 676 (NIPPON SHEET GLASS CO. LTD) 10 Mars 1993	9
	voir abrége	

国際調査報告

国際調査報告		Doc. International No.
		PCT/FR 94/00429
Classification internationale	Classification nationale	Classification internationale
EP-A-0441705	14-08-91	FR-A- 2657866 09-08-91
		JP-A- 4214047 05-08-92
EP-A-2116316	19-09-84	DE-A- 499120 12-09-84
		CH-A- 460477 30-04-87
		FR-A- 2342728 21-09-84
		LU-A- 85252 24-10-84
		NL-A- 8403793 16-10-84
EP-A-0114282	01-08-84	DE-A- 3300589 12-07-84
		JP-B- 1060548 22-12-88
		JP-C- 1575979 24-06-90
		JP-A- 59713623 03-12-84
		US-A- 4568578 04-02-86
EP-A-0518755	16-12-92	FR-A- 2677639 18-12-92
		JP-A- 5208849 20-08-93
		US-A- 5104394 19-04-94
FR-A-2439167	14-05-80	AUCUN
EP-A-0511044	28-10-92	FR-A- 2675139 16-10-92
		JP-A- 5124837 21-05-93
		US-A- 5322540 21-08-94
EP-A-0573325	04-12-93	JP-A- 6024886 01-02-94
		WO-A- 9311606 25-11-93
EP-A-0544577	02-06-93	FR-A- 2684095 28-05-93
		CA-A- 2083671 27-05-93
		JP-A- 5229532 07-09-93
EP-A-0501632	02-07-92	JP-A- 4770142 25-09-92
		CA-A- 2060974 22-08-92
WO-A-9009883	07-09-90	AU-B- 622532 09-04-92
		AU-A- 5185090 26-09-90
		CA-A- 2010483 21-08-90
		CH-A- 1041845 19-12-90
		EP-A- 0420950 10-04-91

国際調査報告

国際調査報告		Doc. International No.
		PCT/FR 94/00429
Classification internationale	Classification nationale	Classification internationale
WO-A-9002883	JP-A- 3204120 12-09-91	
	US-A- 5087525 11-02-92	
	US-A- 5217753 08-08-93	
EP-A-0530676	10-03-93	JP-A- 5058680 09-03-97